Einwirkung

von

Chlorwasserstoff auf Cymol

in Gegenwart von Aluminiumchlorid.

Inaugural - Dissertation

zur Erlangung der Doctorwürde

der

philosophischen Facultät der Universität Rostock

vorgelegt

von

Otto Berkhoff

aus Braunschweig.

Rostock.
Carl Boldt'sche Hof-Buchdruckerei.
1890.

Referent: **Prof. Dr. Michaelis.**

Mit der Entdeckung der Aluminiumchloridreaction von Friedel und Crafts im Jahre 1877 hatte das Problem zur Substitution sämmtlicher Wasserstoffatome im Benzolkern durch Alkoholreste seine lang angestrebte Lösung gefunden.

Schon seit der ersten Beobachtung der synthetisirenden Wirkung des Aluminiumchlorids hatte dies neu erschlossene Arbeitsgebiet die forschenden Blicke einer grossen Zahl von Chemikern auf sich gezogen.

Die vielfach unter Anwendung dieses Reagenses angestellten Versuche führten bald zu so verschiedenartigen Kategorien von Substanzen, das keine andere der in neuerer Zeit aufgefundenen synthetischen Methoden hierin derjenigen von Friedel und Crafts an die Seite zu stellen ist.

Als die wichtigsten aller der mit Hilfe von Aluminiumchlorid bewirkten synthetischen Reactionen sind ohne Zweifel diejenigen zu betrachten, welche unter Abspaltung von Halogenwasserstoffsäuren sich vollziehen.

Die zahlreichen Modificationen wiederum, in denen diese Erscheinung zu Tage tritt, basiren sämmtlich auf der ursprünglich von Friedel und Crafts gemachten interessanten Entdeckung, dass, wenn Alkylchoride bei Gegenwart von Aluminiumchlorid mit Kohlenwasserstoffen zusammentreffen, sich Salzsäure entwickelt und die Reste

zusammentreten. So wurde aus Methylchorid und Benzol Salzsäure und Toluol erhalten.[1]

$$CH_3Cl + C_6H_6 = HCl + C_6H_5CH_3.$$

Die ersten Versuche, bei welchen die genannten Forscher eine Methylgruppe in den Benzolkern einführten, wurden von Ador und Rilliet fortgesetzt, indem diese das Benzol weiter methylirten und so schliesslich bis zum Penta- und Hexamethylbenzol[2] gelangten, deren Darstellung mittelst der älteren Fittig'schen Synthese trotz vielfacher Bemühungen nicht hatte erzielt werden können. Nach diesen erfolgreichen Arbeiten hat später Jacobsen die Methylirung reiner Kohlenwasserstoffe einer eingehenden Untersuchung unterworfen und hierbei die von Ador und Rilliet gemachten Beobachtungen näher besprochen.[3]

Zur Erklärung dieser merkwürdigen, scheinbar katalytischen Wirkung des Aluminiumchlorids hatten Friedel und Crafts die Hypothese aufgestellt, dass durch die intermediäre Bildung einer sehr labilen metallorganischen Verbindung — wie $C_6H_5 . Al_2Cl_5$ — die Condensationsreaction hervorgerufen würde; und in der That scheint diese schon früh ausgesprochene Vermuthung durch weitere, in neuester Zeit wieder aufgenommene Betrachtungen ihre factische Bestätigung gefunden zu haben.[4]

Im Laufe der obenerwähnten Arbeiten Jacobsen's nun hatte sich die eigenthümliche Erscheinung geoffenbart, dass bei Anwendung von Mesitylen dieses nicht nur in das zu erwartende nächsthöhere methylirte Isodurol übergeführt, sondern auch nebenbei eine ziemlich erhebliche Menge Durol gebildet wurde.[5]

---

[1] Berichte d. deutschen chem. Ges. X. 1180.
[2] „ „ „ „ „ XI. 1627 u. XII. 329.
[3] „ „ „ „ „ XIV. 2624.
[4] „ „ „ „ „ XXII. Ref. 97.
[5] „ „ „ „ „ XVIII. 338.

Bevor aber Jacobsen mit seinen sich an diese Beobachtung anschliessenden weiteren Studien vor die Oeffentlichkeit trat, hatten bereits Anschütz und Immendorf,[1] welche bei Gelegenheit der Darstellung alkylirter Anthracene mittelst Chloraluminium die ganz analoge Function dieses Chorides erkannt hatten, dieselbe eingehend in den Kreis ihrer Betrachtungen gezogen und daraus das bis dahin stets übersehene Ergebniss gefördert, dass mit der Anlagerung von Seitenketten am Benzolkern immer gleichzeitig auch eine Abspaltung derselben Hand in Hand gehe.

Kurz darauf folgte die ausführliche Abhandlung Jacobsen's über den „Abbau der Kohlenwasserstoffe durch Umkehr der Friedel-Crafts'schen Reaction",[2] deren Resultate mit denjenigen von Anschütz im Wesentlichen zusammenfallen und dadurch dem Ausspruche dieses Forschers über das Verhalten der Seitenketten bei den durch Aluminiumchlorid bewirkten Reactionen eine festere Stütze verleihen.

Anschütz erhielt z. B. beim Kochen von Toluol mit Aluminiumchlorid: Benzol, Meta- und Paraxylol und etwas Dimethylanthracen. Metaxylol wandelte sich unter denselben Bedingungen in Benzol, Toluol, Paraxylol, Mesitylen und Pseudocumol um.[3]

Hierbei spalten sich die Seitenketten zunächst als Chlormethyl ab, das dann wieder, unter öfterem theilweisen Freiwerden, die Einführung von Methyl in andere Moleküle bewirken kann. Es ist somit leicht zu begreifen, wie auf diesem Wege auch molekulare Umlagerungen stattfinden können, wie beispielsweise die von Jacobsen erwähnte Umwandlung von Isodurol in Durol oder von Pseudocumol in Mesitylen u. s. w.

---

[1] Berichte d. deutschen chem. Ges. XVII. 2816.
[2] „ „ „ „ „ XVIII. 338.
[3] „ „ „ „ „ XVII. 2816. XVIII. 657.

Zur Versinnlichung dieser beiden sich in ihrer Wirkungsweise bis zu einem gewissen inneren Gleichgewichtszustande compensirenden Processe des Auf- und Abbaues der Kohlenwasserstoffe mögen beifolgende, in ihrer einfachsten Weise ausgedrückte Formulirungen dienen.

I.

$$C_6H_6 + Al_2Cl_6 + CH_3Cl = C_6H_5Al_2Cl_5 + HCl +$$
$$CH_3Cl = C_6H_5CH_3 + Al_2Cl_6 + HCl.$$

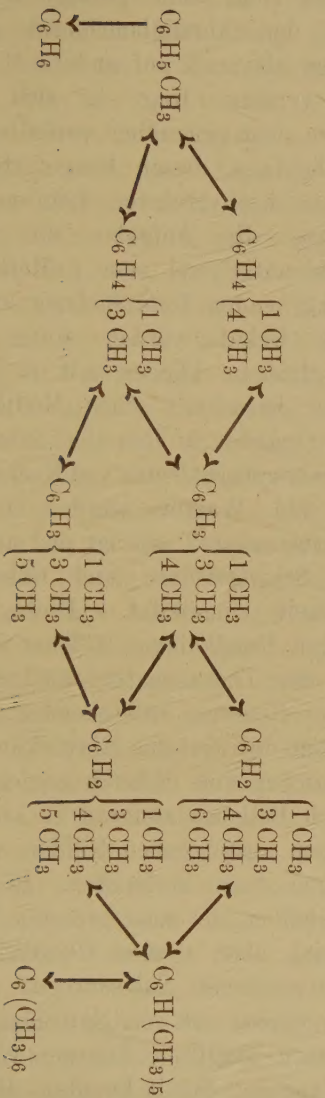
II.

$$C_6H_5CH_3 + Al_2Cl_6 = C_6H_4\begin{cases}CH_3\\Al_2Cl_5\end{cases} + HCl +$$
$$\mathbf{HCl} = C_6H_6 + CH_3Cl + Al_2Cl_6.$$

Nach der Gleichung II. leuchtet es ein, dass die Loslösung der Methylgruppe nur durch die Anwesenheit eines überschüssigen Chlorwasserstoffmoleküls erfolgen kann, welches seinerseits erst bei der Bildung eines zweiten Moleküls der intermediären metallorganischen Doppelverbindung disponibel wird.

Diese Betrachtung war es wohl auch, welche Jacobsen zu der von demselben experimentell zur Gewissheit erhobenen Vermuthung anregte, den Abbau der Kohlenwasserstoffe durch Einführung von freiem Chlorwasserstoff in das Reactionsgemisch noch erleichtern und vervollständigen zu können.

Anschliessend an diese einleitenden Erwägungen über die Wirkungsweise des Aluminiumchlorids möge der Kürze und Uebersichtlichkeit halber hier noch das von Anschütz aus seinen Versuchsergebnissen entworfene Reactionsbild Platz finden, welches die Art und Weise repräsentirt, in der das Aluminiumchlorid die Uebertragung und Abspaltung der Methylgruppen bewirkt, je nachdem man der einen oder der anderen der beiden Pfeilrichtungen in dem Reactionsschema nachgeht.



[1]

[1] Berichte d. deutschen chem. Ges. XVIII. 657.

Nachdem es sich somit gezeigt hatte, dass bei den Methylbenzolen das Aluminiumchlorid die Seitenketten sowohl loszulösen als auch auf andere Moleküle wiederum zu übertragen vermag, fragt es sich, wie sich höher alkylirte Benzole dem gegenüber verhalten.

Zur Entscheidung dieser Frage stellte ich mir auf Anregung meines hochverehrten Lehrers, wailand Herrn Prof. Jacobsen, die Aufgabe, die Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Cymol oder p-Methyl-normalpropylbenzol einer eingehenden Untersuchung zu unterziehen.

Zu diesem Behuf wurden 400 g Cymol in zwei Portionen zu gleichen Theilen mit je 30 g Aluminiumchlorid nach der Jacobsen'schen Modificirung im Salzsäurestrom mit einander in Reaction gebracht. Durch ein geeignetes Mischungsverhältniss von Kochsalz, concentrirter Schwefelsäure und Wasser wurde ein gleichmässiger Strom von Chlorwasserstoff erzeugt und nach dem Trocknen mittelst conc. Schwefelsäure und Chlorcalcium in die Reactionsflüssigkeit eingeleitet. Diese befand sich in einem geräumigen Rundkolben, welcher in einem Paraffinbade, in das ein Thermometer tauchte, erhitzt wurde. Um die bei der Reaction entstehenden niedrig siedenden Kohlenwasserstoffe der weiteren Einwirkung des Aluminiumchlorids zu entziehen und dadurch zugleich die Reactionstemperatur nach Belieben steigern zu können, wurde der Kolben mit einem absteigenden Kühler, welcher mit einer Vorlage versehen war, verbunden. Hieran schloss sich ein weiter Glasballon, der zum grössten Theil mit Wasser gefüllt war, und über dessen Oberfläche zunächst das überschüssig entweichende Salzsäuregas streichen musste, um alsdann in einem mit von Natronlauge durchtränkten Bimssteinstückchen gefüllten Thurme vollständig zur Absorption zu gelangen. Somit konnten die gleichzeitig bei der Reaction auftretenden gasförmigen Producte ohne Nachtheil in einem mit Wasser gefüllten Gasbehälter aufgefangen werden.

Nachdem in dieser Weise die einzelnen Gefässe luftdicht mit einander in Verbindung gebracht waren, wurde zunächst so lange Chlorwasserstoff durch den Apparat geleitet, bis das am anderen Ende auftretende Gas gänzlich vom Wasser zurückgehalten wurde, also alle atmosphärische Luft aus dem Apparate entfernt war. Jetzt wurde unter fortgesetztem langsamen Durchstreichen von Chlorwasserstoff durch gelindes Erwärmen die Reaction eingeleitet. Schon bei etwa 50° trat eine lebhafte Gasentwickelung in der Cymolflüssigkeit auf, die mit Steigerung der Temperatur an Intensität beträchtlich zunahm. Bei ca. 100° wurde die Temperatur zunächst eine Zeit lang constant gehalten, bis sich die Einwirkung etwas gemässigt hatte. Nachdem sodann das Reactionsgemisch langsam auf 150—155° gebracht war, wurde die Reaction bei dieser Temperatur zu Ende geführt. Nach etwa 20—24-stündigem Erhitzen hatte die Gasentwickelung fast vollständig nachgelassen und in der Vorlage sich ein ziemlich erhebliches Quantum einer leichtbeweglichen, wasserhellen, stark lichtbrechenden Flüssigkeit angesammelt.

Während nun bei den mit rein methylirten Benzolen angestellten analogen Versuchen immer nur, wenn überhaupt von gasförmigen Producten dabei die Rede ist, Methylchlorid beobachtet worden war, so verrieth schon auf den ersten Blick das aus Cymol entwickelte Gas einen ganz andersartigen Charakter; auch war das Volumen in diesem Falle ein unverhältnissmässig bedeutenderes.

Der Kolbeninhalt hob sich nach dem Erkalten in zwei scharf getrennten Schichten ab. Am Boden lagerte in beträchtlicher Menge eine schwarze, theerige Harzmasse, die von einem flüssigen Reactionsgemisch überdeckt war, welches durch aufgelöste harzige Bestandtheile bei gewöhnlicher Beleuchtung einen den fluorescirenden Körpern ähnlichen Farbenschimmer zeigte. Die Flüssigkeitsschicht konnte leicht von dem Bodensatz abgegossen werden, worauf sie mit Wasser und kohlensaurem Natrium geschüttelt

und von der wässerigen Flüssigkeit getrennt wurde. Die schmierigen Producte wurden zur Zersetzung des rückständigen Aluminiumchlorids ebenfalls mit Wasser behandelt, der sich dabei noch abscheidende Kohlenwasserstoff dem zuerst abgegossenen hinzugefügt, das Gemisch mit Chlorcalcium getrocknet und zunächst im Vacuum überdestillirt. Die so von den in Lösung gegangenen harzigen Substanzen befreite wasserhelle Flüssigkeit wurde darauf neben den bereits bei der Reaction übergegangenen flüssigen Producten der fractionirten Destillation bei gewöhnlichem Luftdruck unterworfen. Die grosse Inconstanz der Siedetemperaturen liess schon a priori auf die Gegenwart einer grösseren Zahl von Kohlenwasserstoffen mit relativ geringen Siedepunktsintervallen schliessen. Nach überaus langwierigem und mühsamem Fractioniren gelang es schliesslich, folgende Fractionen zu isoliren:

I.	Fraction	80	bis	90°
II.	„	110	„	118°
III.	„	134	„	145°
IV.	„	158	„	167°
V.	„	173	„	180°
VI.	„	183	„	228°

Immer traten dabei auch noch in mehr oder weniger untergeordneter Quantität Zwischenfractionen auf, welche aber, wie sich später herausstellte, sich stets als Kohlenwasserstoffgemische der respectiven nächsthöheren und niederen Destillate documentirten.

Beide Operationen, welche unter Fürsorge gleicher Bedingungen nach einander angestellt wurden, ergaben ganz übereinstimmende Resultate. Die zusammengehörigen Antheile beider Reactionen wurden vereinigt und nochmals fractionirt. Die Gesammtmenge aller einzelnen Fractionen belief sich nur etwa auf die Hälfte des angewandten Cymols, wovon die bei weitem ergiebigsten Destillate das von 110—118° und dasjenige von 183—228° waren. Die andere Hälfte der Ausgangssubstanz war theils zur

Bildung der gasförmigen, zumeist aber der harzigen Producte verbraucht worden; denn während bei allen von Anschütz und Jacobsen studirten Reactionen nur wenig bei höherem Erhitzen verkohlende, hochmolekulare Condensationsproducte sich gebildet hatten, ergab das Cymol recht beträchtliche Mengen eines solchen Rückstandes.

Das im Gasbehälter aufgefangene farblose, schwach aromatisch riechende Gas brannte beim Anzünden mit ziemlich stark leuchtender, nicht grüngesäumter, etwas russender Flamme. In Wasser war es unlöslich, dagegen leicht löslich in Alkohol. Von Brom wurde es nicht merklich zurückgehalten, auch rauchende Schwefelsäure war ohne Einwirkung. Es konnte sonach nur ein Gas der Grenzkohlenwasserstoffreihe vorliegen. Zur weiteren Charakterisirung wurde zunächst durch Elementaranalyse das Kohlenstoff- und Wasserstoffverhältniss bestimmt.

Zwei Verbrennungen ergaben im Mittel auf 1 Theil Wasserstoff 4,78 Gewichtstheile Kohlenstoff.

I.

$0{,}581\,CO_2 - 0{,}158\,C = 4{,}78\,C$

$0{,}297\,H_2O - 0{,}033\,H = 1{,}00\,H.$

II.

$0{,}680\,CO_2 - 0{,}182\,C = 4{,}79\,C$

$0{,}348\,H_2O - 0{,}038\,H = 1{,}00\,H.$

Der Rest des Gases wurde nach dem Trocknen in eine mit einer gut bereiteten Kältemischung von Schnee und Kochsalz umgebenen U-Röhre geleitet. Bei genügend langsamem Strome verdichtete sich dasselbe zu einer leicht beweglichen, farblosen Flüssigkeit, welche sich beim Herausnehmen aus der Kältemischung rasch wieder in Gas verwandelte. Durch einen misslichen Zufall, wobei mir ein grosser Theil des nach der Verbrennung zurückgebliebenen Gases abhanden gekommen war, wurde ich

leider ausser Stand gesetzt, eine noch zur Gasdichtebestimmung ausreichende Menge desselben vorher zu condensiren. Durch die Güte des Herrn Prof. Jacobsen aber bin ich glücklicherweise in der Lage, das Resultat einer bereits früher von demselben mittelst des Diffusionseudiometers ausgeführten specifischen Gewichtsbestimmung hier beifügen zu können. Es hatten sich dabei Zahlen ergeben, welche, wie die durch die bereits erwähnte Verbrennung erzielten Verhältnisszahlen, ziemlich genau denen des Butans entsprechen.

Verhältniss von C zu H:
berechnet 4,80 „ 1
gefunden 4,78 „ 1
Gasdichte: berechnet 29,00
gefunden 28,67.

Auch die übrigen oben angeführten Eigenschaften des Gases lassen wohl kaum einen Zweifel über das Vorhandensein dieses Kohlenwasserstoffs aufkommen.

I. Fraction. Siedepunkt 80—90°.

Ein Theil dieser Fraction wurde mit einem Gemisch von conc. Schwefelsäure und conc. Salpetersäure ohne abzukühlen nach und nach unter tüchtigem Umschütteln zusammengebracht. Die Flüssigkeit erwärmte sich hierbei und nahm eine etwas dunklere Färbung an. Nachdem aller Kohlenwasserstoff hinzugesetzt war, wurde das Gemisch noch einige Zeit im Wasserbade erhitzt und darauf in kaltes Wasser gegossen, wobei das gebildete Nitroproduct sofort als dicker, schwach gelb gefärbter Krystallbrei zu Boden fiel. Derselbe wurde mit Wasser gut ausgewaschen, stark abgesaugt und durch Krystallisation aus heissem Alkohol gereinigt. Beim Erkalten der alkoholischen Lösung schieden sich gelblich gefärbte lange Nadeln ab,

welche nach nochmaligem Umkrystallisiren farblos wurden und bei 91° schmolzen.[1]

Der erhaltene Nitrokörper, welcher somit die Eigenschaften des m-Dinitrobenzols zeigte, wurde zur endgültigen Identificirung mit 3 Theilen Alkohol und ½ Theil conc. Ammoniak versetzt und in das breiige Gemisch unter Umschütteln Schwefelwasserstoff geleitet. Nach völliger Sättigung wurde die braunroth gefärbte Flüssigkeit, welche das Nitroproduct in Lösung enthielt, erwärmt und nach dem Erkalten von Neuem mit Schwefelwasserstoff gesättigt und wiederum erhitzt. Diese Operation, welche von einer reichlichen Schwefelabscheidung begleitet war, wurde noch einige Male wiederholt, und darauf das Reactionsproduct mit Wasser verdünnt, wobei ein röthlichgelb gefärbter Niederschlag entstand. Zu seiner Reinigung wurde derselbe mit verdünnter Salzsäure extrahirt, das Filtrat mit conc. Ammoniak gefällt und der gelbe Niederschlag aus siedendem Wasser krystallisirt. Die sich abscheidenden gelb gefärbten rhombischen Prismen schmolzen bei 114°, waren wenig in Wasser, leicht dagegen in Alkohol und Benzol löslich und erwiesen sich somit völlig als m-Nitranilin: $C_6H_4\begin{cases}1\,NO_2\\3\,NH_2\end{cases}$; es konnte daher dieses in Arbeit genommene Destillat nur aus Benzol bestehen.

II. Fraction. Siedepunkt 110—118°.

Von dieser verhältnissmässig starken Fraction wurde etwa ein gleicher Theil wie beim Benzol in rauchende Salpetersäure gegossen, ohne dabei besonders für Abkühlung Sorge zu tragen, bis sich ölige Tropfen abzuscheiden begannen, hierauf erkalten gelassen und allmälig

[1] Annal. chim. phys. [3] 3, 187.
Annal. d. Chem. u. Pharm. 176. 44.
" " " " " 57. 215.
" " " " " 176. 44.

ein gleicher Raumtheil Schwefelsäure zugesetzt. Nach ungefähr ½ stündigem Kochen wurde das Säuregemisch in Eiswasser gegossen und der Niederschlag aus heissem Schwefelkohlenstoff umkrystallisirt. Die Krystalle bildeten lange monokline Nadeln, welche bei 71° schmolzen, in kaltem Weingeist wenig und noch schwerer in kaltem Schwefelkohlenstoff löslich waren, sich aber leicht in siedendem Benzol lösten.[1]

Bei längerem Erhitzen dieser Krystallmasse in Salpeterschwefelsäure wurde ebenfalls ein Körper erhalten, welcher in kaltem Alkohol wenig, reichlicher indessen in heissem löslich war, aus demselben in schönen, weissen glänzenden Nadeln krystallisirte und bei 82° schmolz.

Sonach hatte sich der vorliegende Kohlenwasserstoff als Toluol charakterisirt, welches zunächst in o-p-Dinitrotoluol $C_6H_3CH_3(NO_2)_2$ (1. 2. 4.) verwandelt und durch stärkeres Nitriren in Trinitrotoluol $C_6H_2CH_3(NO_2)_3$ (1. 2. 4. 6.) übergegangen war.[2]

III. Fraction. Siedepunkt 134—145°.

Da in dieser Fraction sich die etwa gebildeten Xylole finden mussten, so wurde dieselbe zur Eruirung der Isomeren in zwei verschiedenen Operationen behandelt.

Um die Xylole von einander zu trennen, wurde mit 5—6 g zunächst der von Jacobsen empfohlene Weg eingeschlagen.[3]

Bei wiederholtem Schütteln mit gewöhnlicher Schwefelsäure ging der grösste Theil der Flüssigkeit in Lösung; der Rest aber konnte erst nach Hinzufügung von etwas rauchender Schwefelsäure und gelindem Erwärmen zur völligen Auflösung gebracht werden. Auf Zusatz von

[1] Annal. d. Chem. u. Pharm. 155. 13.
[2] „ „ „ „ „ 155. 26.
[3] Berichte d. deutschen chem. Ges. X. 1009. XI. 17.

wenig Wasser fiel eine grossblättrige, wasserhaltige Krystallmasse aus, welche abgesaugt und in das Baryumsalz übergeführt wurde. Beim Eindampfen schied sich in geringer Menge p-xylolsulfonsaures Baryum ab, welches durch Oxydation mit Kaliumpermanganat und Abspalten der Sulfongruppe durch Erhitzen mit Salzsäure im geschlossenen Rohr in die sich aus heissem Wasser in feinen, farblosen nadelförmigen Krystallen abscheidende p-Toluylsäure vom Schmelzpunkt 176° umgewandelt und durch weitere Oxydation in Terephtalsäure übergeführt wurde.

Aus dem leichter löslichen Baryumsalz, das aus der sehr concentrirten Lösung in kleinen Blättchen krystallisirte, wurde das Natriumsalz, aus diesem mit Phosphorpentachlorid das Chlorid und durch Eintragen desselben in Ammoniak das Sulfamid gewonnen, welches durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Wasser in langen spiessigen, bei 137° schmelzenden Nadeln erhalten wurde, also die Eigenschaften des unsymmetrischen m-Xylolsulfamids zeigte.

Zur Bestätigung der durch Untersuchung der Sulfonsäuren gewonnenen Resultate wurde der andere Theil der Fraction der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure unterworfen. Die auf diesem Wege zu erzielende Trennung beruht kurz auf dem Umstande, dass in einem Xylolgemische im Wesentlichen nur die o- und p-Verbindung in die Toluylsäuren oder deren Nitroderivate verwandelt werden, während das m-Xylol dabei so gut wie gar nicht angegriffen wird. Nach 18—20 stündigem Kochen mit einem Gemisch von einem Raumtheil conc. Salpetersäure und drei Theilen Wasser war sehr viel Kohlenwasserstoff unverändert geblieben. Dieser wurde sammt der beim Erkalten ausgeschiedenen Säure mit Wasserdampf überdestillirt und das indifferente Oel von der Säure durch Schütteln mit kohlensaurem Natrium getrennt, die Lösung auf ein kleines Volumen eingeengt, mittelst Zinn und Salzsäure von Nitrosäuren befreit und

wieder mit Wasserdampf destillirt. Die so erhaltene Säure bildete bei 175° schmelzende kleine Nädelchen, sie war also fast reine p-Toluylsäure. Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat ging sie in Terephtalsäure über. Ein Gemisch von conc. Schwefelsäure und conc. Salpetersäure führte den bei dem Oxydationsprocesse nicht in Säuren verwandelten Kohlenwasserstoff schon bei mässigem Erwärmen leicht und vollständig in eine feste Nitroverbindung über, die in kaltem Alkohol fast unlöslich, in siedendem sehr schwer löslich war und daraus in farblosen, seideglänzenden Nadeln krystallisirte; dieselben schmolzen bei 176°, erwiesen sich also völlig identisch mit Trinitro-m-Xylol[1] $C_6H(CH_3)_2(NO_2)_3$ (1. 3. 2. 4. 6.)

Es hatte sich demnach die Vermuthung, dass die bei 134—145° überdestillirten Kohlenwasserstoffe aus Xylolen beständen, experimentell bestätigt, und zwar war in überaus grösserer Menge m-Xylol, in geringerer Menge p-Xylol gebildet worden. o-Xylol wurde nicht gefunden. Auch ist zugleich durch diese Betrachtungen die Abwesenheit des Aethylbenzols, auf welches ebenfalls Rücksicht genommen werden musste, ausser allen Zweifel gestellt; denn wäre dasselbe bei der Reaction entstanden, so hätte es sich jedenfalls auch in dieser Fraction vorfinden und dann wegen seiner leichten Oxydirbarkeit zu Benzoesäure als solche neben der p-Toluylsäure zu Tage treten müssen, was aber nicht geschehen war.

IV. Fraction. Siedepunkt 158—167°.

Da die Quantität dieser Fraction noch geringer war als die der vorigen, so musste die Aufgabe, Aufschluss über die Natur und die Zusammensetzung dieses eventuell vorliegenden Kohlenwasserstoffgemisches zu erhalten, auf den ersten Blick als recht mühsam erscheinen. Allein

[1] Annal. d. Chem. u. Pharm. 144. 276.

schon das Resultat des zuerst angestellten Bromirungsversuches gab zu der Annahme Berechtigung, dass im complicirtesten Falle wohl nur die drei isomeren Trimethylbenzole zugegen sein könnten, und hiervon wiederum wahrscheinlich nur Mesitylen und Pseudocumol, da das noch wenig bekannte vicinale Hemellithol bei allen Aluminiumchloridreactionen bislang niemals beobachtet worden ist. Zu einem provisorischen Orientirungsversuche war nämlich eine geringe Menge der Fractionsflüssigkeit unter guter Abkühlung im Dunkeln mit überschüssigem Brom, welches mit grosser Leichtigkeit substituirend einwirkte, versetzt und einige Zeit damit stehen gelassen worden. Nach Entfernung des Bromüberschusses durch Waschen mit Natronlauge und Wasser entstand neben Spuren öliger Producte eine vollständig feste Verbindung, die sich durch Abpressen und wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol leicht reinigen liess. In Alkohol, selbst in siedendem war sie ausserordentlich schwer löslich und schied sich daraus in kleinen Nadeln ab. Grössere, aber ebenfalls nadelförmige Krystalle bildeten sich aus heissem Benzol, worin die Verbindung viel leichter als in Alkohol löslich war. Sie schmolz bei 223—225° und sublimirte bei vorsichtigem Erhitzen fast unzersetzt, also alles Erscheinungen, welche sowohl dem Mesitylen als auch dem Pseudocumol in ihren Tribromderivaten zukommen.

Um nun über die Gegenwart dieser Kohlenwasserstoffe oder eines von beiden positive Gewissheit zu erhalten, wurde ein Theil der Fraction auf sein Verhalten zu Salpeter-Schwefelsäure, der andere zu conc. Schwefelsäure eingehend studirt. Beim langsamen Eintröpfeln in ein abgekühltes Gemisch von ein Volumen conc. Salpetersäure und zwei Vol. conc. Schwefelsäure schieden sich schon in dem Säuregemisch nach wenigen Augenblicken weisse Krystalle ab. Sobald dann der ganze zur Nitrirung bestimmte Antheil hinzugesetzt war, wurde die breiige Masse noch kurze Zeit gelinde erwärmt, wobei wieder

eine klare Lösung resultirte, sodann erkalten gelassen und in Wasser eingetragen. Es schied sich eine gelblich weisse, zähe, halbflüssige Masse ab, die zur Entfernung anhängender Nitrosäuren mit kohlensaurem Natrium und Wasser gewaschen und in viel heissem Alkohol gelöst wurde. Aus dieser Lösung setzte sich beim Erkalten eine ansehnliche Menge von nadelförmigen Krystallen ab, die durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol leicht farblos erhalten werden konnten. Die Verbindung hatte alle dem Trinitromesitylen zukommende Eigenschaften; sie schmolz bei 230°.

Zum Nachweis des möglicherweise auch nebenbei in geringer Menge vorhandenen Trinitropseudocumols wurde das trockne Nitroproduct nach der Vorschrift von Fittig und Wackenroder[1] aus Benzol, in welchem es bedeutend leichter als in Alkohol löslich war, umkrystallisirt. Es schieden sich weisse, glänzende Nadeln aus, die constant bei 232° schmolzen, ein Verhalten, welches genau mit dem des reinen Trinitromesitylens übereinstimmt. Falls auch Trinitropseudocumol zugegen gewesen wäre, so hätte dasselbe in der Mutterlauge, oder selbst wenn die Lösung zu concentrirt gewesen, schon gleichzeitig neben dem Trinitromesitylen durch seine dicken, durchsichtigen, harten, quadratischen Prismen, welche bei 185° schmelzen, augenblicklich erkannt werden müssen; dies war aber nicht der Fall.

Um die Identität des so erhaltenen Nitrokörpers mit Trinitromesitylen noch sicherer festzustellen, wurde derselbe durch Erhitzen mit alkoholischem Schwefelammonium auf 100° im geschlossenen Rohr zu dem gut charakterisirten Diamidonitromesitylen[2] reducirt, dieses in der dem obenerwähnten Nitranilin analogen Weise aus der Lösung ausgefällt und gereinigt. Durch Krystallisation

---

[1] Annal. d. Chem. u. Pharm. 151. 293.

[2] „ „ „ „ „ 151. 295.

aus Alkohol oder Wasser schieden sich die leicht erkennlichen, prachtvollen hyacinthrothen, bei 184° schmelzenden, monoklinen Nadeln dieser reducirten Nitroverbindung ab.[1]

Fast zum Ueberfluss wurde noch der Rest zwischen 158—167° überdestillirten Flüssigkeit nach den Angaben Jacobsen's[2] sulfurirt.

Unter gutem Umschütteln mit gewöhnlicher Schwefelsäure bei 80—90° verwandelte sich aller Kohlenwasserstoff in Sulfonsäure, welche beim Abkühlen bald zu einer farblosen, krystallinisch strahligen Masse erstarrte. Durch Ueberführung in das Baryumsalz, welches aus heissem Wasser in farblosen Blättchen krystallisirte, wurde die überschüssige Schwefelsäure entfernt, hierauf das Natriumsalz dargestellt und dieses im staubtrockenen Zustande mit Phosphorpentachlorid zu gleichen Theilen zerrieben, das gebildete Phosphoroxychlorid durch Erwärmen möglichst entfernt und die rückständige syrupöse Masse nach dem Erkalten in einen grossen Ueberschuss von conc. wässerigem Ammoniak eingetragen. Das nach einiger Zeit krystallinisch gewordene Sulfamid wurde nach dem Waschen mit Wasser in Alkohol gelöst und durch fractionirte Krystallisation abgeschieden. Schon das hierbei entstandene erste Krystallisationsproduct trat in asbestähnlichen, glänzenden Nadeln auf, die sich durch Umkrystallisiren aus Wasser leicht reinigen liessen und bei 141° schmolzen. Somit war auch auf diesem Wege die Abwesenheit des Pseudocumols und nur die alleinige Bildung von Mesitylen auf das unzweifelhafteste bewiesen. Denn wäre ersteres auch nur in untergeordneter Menge vorhanden gewesen, so hätte das Sulfamid wegen seines geringeren Löslichkeitsverhältnisses gegenüber dem des Mesitylensulfamids gleich anfänglich in der alkoholischen Lösung in den

[1] Annal. d. Chem. u. Pharm. 144. 141.
[2] „ „ „ „ „ 184. 179.

dasselbe charakterisirenden wasserhellen isolirten bei 175° schmelzenden Krystallen auftreten müssen, was aber der Beobachtung nicht entsprach.

V. Fraction. Siedepunkt 173—180°.

Schon der deutlich hervortretende angenehme, aromatische Cymolgeruch liess mit ziemlicher Bestimmtheit die Gegenwart dieses Kohlenwasserstoffs vermuthen; und in der That machte auch, wie sich später herausstellte, das bei der Reaction unverändert gebliebene Cymol den Hauptbestandtheil dieser Fraction aus. Mehr untergeordnet traten noch Mesitylen und Beimengungen der nächst höheren Fraction auf. Um diese den experimentellen Nachweis des Cymols sehr beeinträchtigenden Verunreinigungen möglichst zu beseitigen, musste noch eine weitere Fractionirung vorgenommen werden. Bei mehrmaliger Trennung dieses Gemisches in Producte von drei Graden Siedepunktsdifferenz destillirte der grösste Theil zwischen 172—178° über, von welchem zunächst eine geringe Quantität mit überschüssigem Brom in der Kälte behandelt wurde.

Neben der untergeordneten Menge einer festen Bromverbindung resultirten nur flüssige Producte von etwas dicklicher Consistenz. Aus der heissen alkoholischen Lösung schieden sich schon nach geringer Abkühlung schwerlösliche, gelbliche Nadeln ab, welche nach öfterem Umkrystallisiren völlig weiss wurden und sich durch ihren constanten Schmelzpunkt bei 224° mit dem oben beschriebenen Tribrommesitylen identisch erwiesen. Erst beim freiwilligen Verdunsten des Alkohols setzte sich das flüssig gebliebene Bromproduct als eine schwere, ölige Masse zu Boden.

Es liess sich sonach diese Bromirungsoperation durch die Unfähigkeit des Cymols, krystallisirende Bromverbindungen zu liefern, sehr gut zur Trennung desselben

vom Mesitylen verwenden, wenn sie auch zum positiven Nachweis des Cymols nicht als ausreichend gelten konnte. Auch das Verhalten des Cymols zu Salpeter-Schwefelsäure war keineswegs zu einem endgültig bestimmenden Vergleich geeignet, denn beim Behandeln mit diesem Säuregemisch konnte ausser etwas Trinitromesitylen keine krystallisirte, sondern nur dicke, ölige Nitroverbindungen erhalten werden.

Aus den zwar sehr differirenden Literaturangaben über die Nitroderivate des Cymols geht ebenfalls hervor, dass aus Cymol krystallinische Nitroverbindungen nur äusserst schwierig und mit überaus geringer Ausbeute zu erzielen sind.

Als auch das von Hartley[1] dem Cymol zugeschriebene charakteristische Absorptionsspectrum mittelst des mir zur Verfügung stehenden Spectralapparates, selbst bei Anwendung reinen Cymols, nicht beobachtet werden konnte, sah ich mich veranlasst, nunmehr den restirenden Theil der Fraction näher auf seine Sulfonsäurederivate zu prüfen, um dadurch vielleicht sicherere Anhaltspunkte über die Gegenwart des Cymols zu erhalten.

Das Kohlenwasserstoffgemisch ging schon beim Erwärmen auf dem Wasserbade mit wenig überschüssiger conc. Schwefelsäure in Lösung. Auf Zusatz einer geeigneten Menge Wasser erstarrte die sich zu oberst abgeschiedene Schicht beim Erkalten fast vollständig zu einer blättrig krystallinischen, wasserhaltigen Sulfonsäure. Die verdünnte wässerige Lösung derselben wurde mit kohlensaurem Baryum neutralisirt, vom schwefelsauren Baryum abfiltrirt und zur Krystallisation eingedampft. Die bis zum Erscheinen einer Krystallhaut concentrirte Lösung setzte perlmutterglänzende rhombische Blättchen ab, welche ganz dem cymolsulfonsauren Baryum entsprachen. Dieses charakteristische Baryumsalz liess sich ohne grosse

[1] Chem. societ. 1880. I. 676.

Mühe durch fractionirte Krystallisation von den geringen Beimengungen der anderen Salze trennen. Nach Ueberführung in das sehr leicht in Wasser lösliche Natriumsalz wurde dieses auf die bekannte Weise in das Sulfamid verwandelt, welches ebenfalls in seiner Krystallform und seinem Schmelzpunkte mit der entsprechenden Verbindung des Cymols völlig übereinstimmte. Es krystallisirte aus heissem Wasser beim Erkalten in sehr dünnen, weissen, bei 110° schmelzenden Blättchen.

VI. Fraction. Siedepunkt 183—228°.

Diese höchst siedenden Antheile des flüssigen Reactionsproductes gingen zu wenig constant über, als dass durch Fractioniren, trotz der relativ grossen Menge, eine Trennung hätte erzielt werden können. Es musste daher wiederum zur Darstellung charakteristischer Derivate geschritten werden, um auf diesem ziemlich mühsamen und beschwerlichen Wege zur Ermittelung der Zusammensetzung dieser Kohlenwasserstoffe zu gelangen.

Die annähernde Uebereinstimmung der Siedetemperaturen dieser Fraction mit denjenigen der Tetramethylbenzole und die Analogie der letzteren — Durol und Isodurol — in ihrer Bildungsweise aus den Xylolen oder Mesitylen, musste a priori den Glauben an das Vorhandensein dieser Benzolsubstitute erwecken. Nach längerem Bemühen aber zeigte es sich, dass der Methylirungsprocess bereits mit der Bildung des Mesitylens sein Ende gefunden hatte; denn auch die an die erzielten negativen Resultate sich anschliessende weitere Vermuthung, dass eine Anlagerung von Methyl an intact gebliebenes Cymol erfolgt sei, um die Entstehung von Propylxylolen zu bewirken, musste ebenfalls bald auf Grund widersprechender Beobachtungen aufgegeben werden.

Für die wesentlichsten chemischen Differenzen der vorliegenden Fraction mit den ursprünglich vermutheten

Kohlenwasserstoffen mögen einige kurz angeführte Identitätsversuche einen hinlänglichen Beweis liefern.

Diese sehr beträchtliche Fraction, welche das specf. Gewicht 0,887 zeigte und beim Abkühlen auf -20^0 flüssig blieb, wurde in zwei Theile getheilt, wovon der eine die Kohlenwasserstoffe bis 200^0, der andere die höher siedenden Antheile enthielt. Beide Portionen, von denen annähernd gleiche Mengen zum Vergleich neben einander mit denselben Reagentien behandelt wurden, zeigten eigenthümlicherweise, trotz der grossen Siedepunktsdifferenz, stets ein übereinstimmendes Verhalten.

Einige Gramm der Fraction wurden zur Prüfung auf Durol nach Ador und Rilliet[1] mit conc. Schwefelsäure in der Kälte behandelt, wobei sich aber keine Spur von festem Durol abschied.

Ein anderer Theil wurde zur Darstellung der gut krystallisirenden Dibromide des eventuell vorhandenen Durols oder Isodurols verwandt.

Der Bromzusatz musste wegen seiner überaus energischen Einwirkung langsam und unter guter Abkühlung erfolgen. Das so erhaltene Bromproduct zeigte selbst nach längerem Stehen und Entfernen des Bromüberschusses keine Tendenz zu krystallisiren; es bildete hingegen einen weichen, etwas flüssigen, gelblich grünen Extract von ziemlich modificirtem, balsamischem Geruch.

Auch das mit kalter rauchender Salpetersäure erhaltene Nitroderivat erwies sich als nicht identisch mit den charakteristischen Dinitroderivaten des Durols und Isodurols. Es resultirte ein braunrothes, schweres, intensiv nach Moschus riechendes Oel. Selbst mit Salpeter-Schwefelsäure entstand nur eine gelbe, zähflüssige Masse von ähnlichem, angenehmem Geruch, welche durch Auflösen in heissem Alkohol und Erkaltenlassen ebenfalls nicht zum

[1] Ber. d. deutschen chem. Ges. 12. 331.

Krystallisiren zu bringen war, sondern sich immer wieder in der ursprünglichen, nur etwas dunkler gefärbten consistenten Form absetzte.

Alle diese Resultate stimmen mit den beim Cymol erhaltenen, beziehentlich ihrer Uncharakteristick wenigstens, nahezu überein. Dass aber Cymol, ausser spurweisen nicht ins Gewicht fallenden Verunreinigungen, nicht mehr vorhanden war, erwies sich mit Evidenz aus dem Verhalten dieses Kohlenwasserstoffgemisches zu conc. Schwefelsäure und den aus dem entstandenen Reactionsproducte dargestellten Derivaten.

Schon beim Erwärmen im Wasserbade löste sich der Kohlenwasserstoff unter Entbindung schwefliger Säure mit prachtvoll purpurrother Farbe auf. Durch Eintragen dieser Lösung in Wasser erhielt ich eine flüssige Sulfonsäure, welche sich weder in der Kälte, noch durch Zusatz von Wasser oder Schwefelsäure krystallisiren liess. Das Baryumsalz, welches sich beim langsamen Eindampfen als eine in Wasser ziemlich schwer lösliche Krystallkruste abgesetzt hatte, wurde in das überaus leicht lösliche und daher auch nicht krystallisirende Natriumsalz übergeführt und dieses durch Behandeln mit Phosphorpentachlorid in das Sulfochlorid und letzteres durch Schütteln mit conc. wässerigem Ammoniak in das Sulfamid verwandelt. Beide Verbindungen waren zum Unterschiede von den entsprechenden Cymolderivaten flüssig.

Aus allen diesen, den homologen Benzolkohlenwasserstoffen mehr oder weniger widersprechenden Eigenschaften ging der naheliegende Schluss hervor, dass durch die eigenthümliche Wirkungsweise des Aluminiumchlorids auch noch anderweitige Kohlenwasserstoffe entstanden sein müssten. Um hierüber weiteren Aufschluss zu erhalten, wurde zunächst von beiden Theilen der Fraction durch Elementaranalyse das Verhältniss des Kohlenstoffs zum Wasserstoff ermittelt.

1. 0,2138 g Substanz gaben:
   0,6892 Kohlensäure
   0,2270 Wasser.
2. 0,1952 g Substanz gaben:
   0,6286 Kohlensäure
   0,2077 Wasser.

Gefunden: 1. 87,92 % C
11,78 % H.

„ 2. 87,83 % C
11,77 % H.

Berechnet für $C_{10}H_{16}$:
88,24 % C — 11,76 % H.

Beide Verbrennungen ergaben also für die Formel $C_{10}H_{16}$ passende Zahlen, welch' erstere in der That einer ganz anderen Classe von aromatischen Kohlenwasserstoffen zukommt, nämlich den dem Cymol in verwandschaftlicher Beziehung nahestehenden Terpenen.

Somit hatten auch die intensive Rothfärbung beim Behandeln mit conc. Schwefelsäure und der starke Moschusgeruch der Nitroproducte als eine den Terpenen vielfach zukommende Eigenschaft ihre Erklärung gefunden. Ferner ist wohl auch das aussergewöhnlich massenhafte Auftreten der harzigen Producte der vorherigen Bildung von Terpenen zuzuschreiben, da diese, gegenüber den anderen organischen Verbindungen, ganz vorzugsweise die Fähigkeit besitzen, unter dem Einfluss chemischer Agentien zu verharzen.

Viel charakteristischer noch als die obige Rothfärbung war eine Farbreaction, welche eintrat, als ich nach Angabe von Wallach[1] eine geringe Menge der Flüssigkeit in Essigsäureanhydrit löste und eine Spur concentrirter Schwefelsäure hinzusetzte; es entstand sofort eine pracht-

[1] Annal. d. Chem. u. Pharm. 238. 87.
„ „ „ „ „ 239. 27.

volle Rosafärbung, ein Charakteristicum vieler Terpenkohlenwasserstoffe.

Ein weiterer Versuch, feste, zur eventuellen Identificirung geeignete Bromadditionsproducte zu erhalten, scheiterte an dem völligen Flüssigbleiben des Reactionsproductes, obgleich wegen der überaus energischen Einwirkung die Bromirung in alkoholisch-ätherischer Lösung vorgenommen wurde.

Nach der Oxydation eines Theils der Fraction mit verdünnter Salpetersäure und nach Entfernung der Nitrosäuren mittelst Zinn und Salzsäure destillirte eine mit Wasserdämpfen leicht flüchtige Säure über, deren geringe Quantität aber zur genauen Bestimmung nicht ausreichte. Der zurückgebliebene Säurerest, welcher den Hauptbestandtheil ausmachte, erwies sich als Terephtalsäure, ein bei der Oxydation der Terpene stets entstehendes Reactionsproduct.

Nachdem somit der den vorliegenden Kohlenwasserstoffen zukommende Platz in der Reihe der organischen Verbindungen ermittelt war, konnte es nicht meine Aufgabe sein, mich weiter über das noch ziemlich dunkle Gebiet der Terpene zu verbreiten. Jedenfalls aber lag es auf der Hand, dass diese Fraction wegen der grossen Inconstanz und relativ hohen Lage der Siedepnnkte und ferner wegen des analogen chemischen Verhaltens und der gleichen quantitativen Zusammensetzung der bei so verschiedenen Temperaturen übergegangenen Antheile, aus einem Gemisch von sich ähnlich verhaltenden isomeren und polymeren Terpenen bestehen musste, deren Charakterisirung und Trennung nicht mehr im Bereich meiner Aufgabe lag.

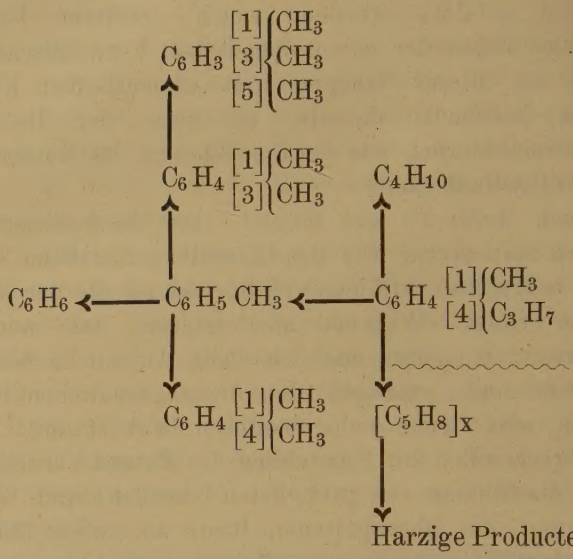
Durch Vergleichung der bei der Einwirkung von Chlorwasserstoff und Aluminiumchlorid auf Cymol entstandenen Producte mit denjenigen aller bereits studirten analogen Reactionen ergab sich sonach der wesentliche Unterschied, dass hier zum ersten Mal ein gasförmiger

Kohlenwasserstoff auftrat und erhebliche Mengen von Terpenen gebildet wurden, welch' letzterer Umstand allerdings wegen der nahen chemischen Verwandschaft des Cymols zu diesér Gruppe von aromatischen Körpern weniger befremden konnte, ob zwar der Reactionsmechanismus hierbei, wie bei der Bildung des Butans, noch völlig räthselhaft bleibt.

Auch stellte es sich heraus, dass die Loslösung der längeren Seitenkette, wie dies ebenfalls schon beim Aethylbenzol beobachtet worden, viel leichter als die der Methylgruppen erfolgt. Während aber letztere, wie auch die Aethylreste, wiederum zugleich einen Aufbau zu bewirken im Stande sind, entzogen sich die abgespaltenen Propylgruppen beim Cymol jeder weiteren Beobachtung, indem sie wahrscheinlich zur Entstehung des Butans Veranlassung gaben, die Bildung von propylirten Benzolen durch Wiederanlagerung der abgespaltenen Reste an andere Moleküle aber jedenfalls nicht zu ermöglichen vermochten, so dass also wohl eine sehr leichte Abspaltung, aber keine Uebertragung der Propylgruppe des Cymols stattfindet.

Die Bildung der übrigen Producte der Reaction muss in derselben Weise wie bei den rein methylirten Benzolen durch gleichzeitigen Ab- und Aufbau erklärt werden, indem der relativ leichteren Loslösung des Propylrestes zufolge sich zunächst Toluol bildete, — worauf auch das massenhafte Auftreten dieser Verbindung hinweist — das alsdann zum Theil weiter zu Benzol abgebaut wurde, während die dabei intermediär auftretenden Methylgruppen als Chlormethyl durch successive Wiederanlagerung den höheren homologen Kohlenwasserstoffen ihre Entstehung gaben.

Schematischer Reactionsverlauf:



Die rückständigen theerigen Condensationsproducte waren in Alkohol, viel leichter noch in Aether und Benzol löslich. Aus der Benzollösung liess sich aber kein fester, hoch schmelzender Anthracenkohlenwasserstoff isoliren, wie dieses beim Abbau methylirter Benzolderivate mehrfach beobachtet wurde.[1]

---

[1] Ber. d. deutschen chem. Ges. XVII. 2816.
„ „ „ „ „ XVIII. 338.